

523,678

Rec'd PCT/PTO 27 FEB 2006

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



Rec'd PCT/PTO

9 MAR 2006



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/015160 A1

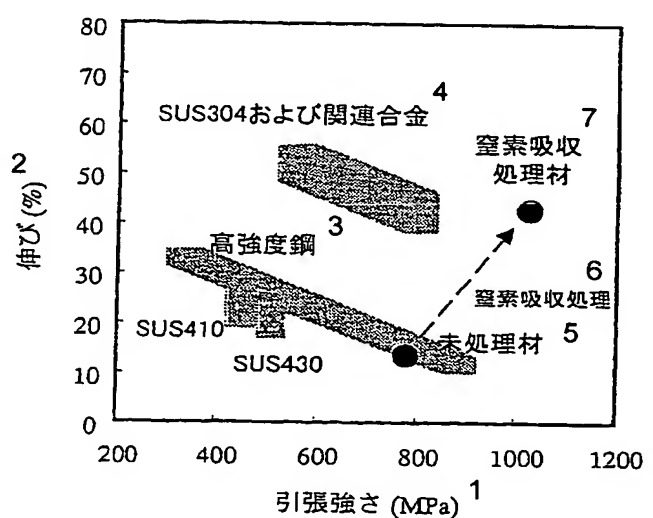
- (51) 国際特許分類: C23C 8/26
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010164
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 8 日 (08.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-231557 2002 年 8 月 8 日 (08.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黒田 大介 (KURODA,Daisuke) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つく
- (74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA,Toshio); 〒150-0042 東京都渋谷区宇田川町 37-10 麻仁ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING STAINLESS STEEL PRODUCT BY NITROGEN ABSORPTION TREATMENT AND STAINLESS STEEL PRODUCT PRODUCED BY THE METHOD

(54) 発明の名称: 窒素吸収処理によるステンレス鋼製製品の製造方法とこれにより得られるステンレス製鋼製品



- 1...TENSILE STRENGTH (MPa)
- 2...ELONGATION (%)
- 3...HIGH STRENGTH STEEL
- 4...SUS304 AND RELATED ALLOY
- 5...UNTREATED MATERIAL
- 6...NITROGEN ABSORPTION TREATMENT
- 7...NITROGEN ABSORPTION TREATED MATERIAL

(57) Abstract: A method for manufacturing a stainless steel product, which comprises contacting a bulk product of a ferritic stainless steel having been formed into a desired shape through melting with an inert gas containing nitrogen at 800°C or higher, to thereby convert the structure of the whole or a part of the bulk product to austenite and produce an austenitic product or a product having a two-phase structure comprised of ferrite and austenite, respectively. The method allows the reduction of the manufacturing cost of a formed austenitic stainless steel product to a satisfactorily low level, which results in the manufacture of a stainless steel product having satisfactory characteristics in both of strength and corrosion resistance at a satisfactorily low cost.

(57) 要約: フェライト型ステンレス鋼製であり、溶製され、所望の形状に加工されたバルク状の製品を、窒素ガスを含む不活性ガスと800℃以上で接触させ、製品全体をオーステナイト化させる又は一部をオーステナイト化させ、フェライトとオーステナイトの2相組織を形成させることにより、難加工材とされるオーステナイト型ステンレス鋼の加工コストを十分低く抑えることができ、強度、耐食性のいずれにおいても十分に満足するのである特性を有するステンレス鋼製製品を製造可能とする。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/015160 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

窒素吸収処理によるステンレス鋼製製品の製造方法と これにより得られるステンレス鋼製製品

技術分野

この出願の発明は、窒素吸収処理によるステンレス鋼製製品の製造方法とこれにより得られるステンレス鋼製製品に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、難加工材とされるオーステナイト型ステンレス鋼の加工コストを十分低く抑えることができ、強度、耐食性のいずれにおいても十分に満足することのできる特性を有するステンレス鋼製製品を製造可能とする、窒素吸収処理によるステンレス鋼製製品の製造方法とこれにより得られるステンレス鋼製製品に関するものである。

背景技術

オーステナイト型ステンレス鋼は難加工材であり、それゆえ、所望の形状への加工が難しく、加工コストの高騰を招いている。オーステナイト型ステンレス鋼は耐食性、強度ともに優れるものであるだけに所望の形状品、複雑な形状を有する製品をも安価に提供することが望まれる。

粉末冶金法では、焼結成形時に窒素を吸収させるという試みがなされているが、粉末冶金法により成形された製品を製造するためには大規模な装置が必要であり、製造可能な製品の大きさや形状に制約がある。また、粉末冶金法により得られた製品にはポアと呼ばれる無数の空孔があり、これが製品の機械的特性に反映し、力学的信頼性に問題がある。

一方、溶製により製造されるバルク材については窒素吸収処理は行われていない。その理由は、一般に金属材料を高温度の窒素雰囲気中に長時間保持すると、ミクロ組織が粗大化し、機械的特性が大幅に低下することが常識となっていたからである。つまり、バルク材の力学的信頼性

の低下が強く危惧されていたのである。

この出願の発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、難加工材とされるオーステナイト型ステンレス鋼の加工コストを十分低く抑えることができ、強度、耐食性のいずれにおいても十分に満足するのである特性を有するステンレス鋼製製品を製造可能とする、窒素吸収処理によるステンレス鋼製製品の製造方法とこれにより得られるステンレス鋼製製品を提供することを解決すべき課題としている。

発明の開示

この出願の発明は、以上の課題を解決するものとして、フェライト型ステンレス鋼製であり、溶製され、所望の形状に加工されたバルク状の製品を、窒素ガスを含む不活性ガスと 800℃ 以上で接触させ、製品全体をオーステナイト化させる又は一部をオーステナイト化させ、フェライトとオーステナイトの 2 相組織を形成させることを特徴とする窒素吸収処理によるステンレス鋼製製品の製造方法（請求項 1）を提供する。

またこの出願の発明は、フェライト型ステンレス鋼製であり、溶製され、所望の形状に加工されたバルク状の製品に、窒素ガスを含む不活性ガスにより窒素が添加され、製品全体がオーステナイト化されたことを特徴とするステンレス鋼製製品（請求項 2）を提供する。

さらにこの出願の発明は、フェライト型ステンレス鋼製であり、溶製され、所望の形状に加工されたバルク状の製品に、窒素ガスを含む不活性ガスにより窒素が添加され、製品の一部がオーステナイト化され、フェライトとオーステナイトの 2 相組織を有することを特徴とするステンレス鋼製製品（請求項 3）をも提供する。

以下、実施例を示しつつ、この出願の発明の窒素吸収処理によるステンレス鋼製製品の製造方法とこれにより得られるステンレス鋼製製品についてさらに詳しく説明する。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例において、真空アーク溶解炉を用いて溶製した 3.5kg のフェライト型ステンレス鋼 (Fe-24 質量%Cr-2 質量%Mo) の鋳塊を示した図面に代わる写真である。

図 2 は、図 1 に示した鋳塊から熱間及び冷間鍛造により作製された丸棒材を示した図面に代わる写真である。

図 3 は、図 1 に示した鋳塊から熱間及び冷間鍛造により作製された板材を示した図面に代わる写真である。

図 4 は、図 2 に示した丸棒材から作製された丸棒引張試験片を示した平面図である。

図 5 (a) (b) は、それぞれ、窒素吸収処理後の試験片と、窒素吸収処理を行わなかった試験片同等品の X 線回折パターンである。

図 6 は、試験片、既存合金及び窒素吸収処理を行わなかった試験片同等品の強度－延性のバランスを示した相関図である。

図 7 (a) (b) (c) (d) は、それぞれ、0.9%NaCl 溶液、PBS (-) 溶液、Hanks 溶液、Eagle's MEM 溶液中に試験片、316L ステンレス鋼及び窒素吸収処理を行わなかった試験片同等品を浸漬し、その耐食性を評価した分極試験の結果を示した分極曲線である。

図 8 (a) (b) は、それぞれ、Eagle's MEM 溶液中で分極試験した後の試験片の表面、316L ステンレス鋼の表面を観察した光学顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明の窒素吸収処理によるステンレス鋼製製品の製造方法では、前述のとおり、フェライト型ステンレス鋼製であり、溶製され、所望の形状に加工されたバルク状の製品を、窒素ガスを含む不活性ガスと 800℃ 以上で接触させ、製品全体をオーステナイト化させる又は一部をオーステナイト化させ、フェライトとオーステナイトの 2 相組織を形成させる。所望の形状に加工されたバルク状の製品を窒素ガスを含む不

活性ガスと 800℃ 以上で接触させるという上記手法は、いわゆる固相吸収法に分類される窒素吸収処理に属し、窒素ガスを含む不活性ガス雰囲気中で製品を 800℃ 以上に加熱することにより製品の全体又は一部に窒素が添加される。この出願の発明の窒素吸収処理によるステンレス鋼製製品の製造方法では、窒素を添加する対象が、フェライト型ステンレス鋼製の溶製された製品であるため、オーステナイト型ステンレス鋼に比べ加工が容易であり、所望の形状を有する製品が得られる。また、粉末冶金法における装置規模及び成形の制約、ならびに溶製についても指摘される力学的信頼性が解消される。

このようにして得られるこの出願の発明のステンレス鋼製製品は、製品全体がオーステナイト化され、又は製品の一部にオーステナイト化が起こり、フェライトとオーステナイトの 2 相組織化された製品となる。このため、この出願の発明のステンレス鋼製製品は、優れた耐食性と強度を併せ持ち、また、複雑な形状を有するステンレス鋼製製品であっても、その加工コストは低く抑えられ、安価な製品であるという利点を有する。フェライト型ステンレス鋼のバルク状製品への窒素の添加量は、おおむね 0.5 質量% 以上であれば上記の効果は十分得られる。

実 施 例

真空アーク溶解炉を用いて、図 1 に示したような 3.5kg のフェライト型ステンレス鋼 (Fe-24 質量%Cr-2 質量%Mo) の鋳塊を溶製した。この鋳塊を 4 つに分割、切断し、25mm×25mm×110mm のブロックとした後、1100℃ で熱間鍛造及び室温で冷間鍛造を行い、図 2、図 3 にそれぞれ示したような直径 9mm×90mm の丸棒材、厚さ 1.5mm×15mm×15mm の板材を作製した。図 2 に示した丸棒材からは、さらに機械加工により図 4 に示した平面形状を有する丸棒引張試験片を作製した。これら 2 種類の試験片に対し、材料窒素化装置を用いて以下に示すような窒素吸収処理を行った。

すなわち、試験片を SUS304 製のメッシュ状ボードに載せ、アセトン

で脱脂洗浄後、材料窒素化装置の窒素化部内に挿入、配置し、2 Pa までロータリーポンプにより真空引きした。次いで窒素化部に 2 リットル/min の流量で窒素ガスを含む不活性ガスを導入し、室温から 5 °C/min の速度で 1200 °C まで窒素化部を昇温させて試験片と窒素ガスを 1200 °C で 24 時間接触させた。

以上の窒素吸収処理後、試験片を 1200 °C から氷水中に焼入れした。表面のスケールを研磨により除去した後、X 線回折装置を用いてミクロ組織の同定を行った。この X 線回折においては Cu K α 管球を用い、 $2\theta/\theta = 40^\circ \sim 90^\circ$ まで $1^\circ/\text{min}$ ずつ変化させた。図 5 (a) は得られた X 線回折パターンである。比較のために、図 5 (b) に窒素吸収処理を行わなかった試験片同等品の X 線回折パターンを示した。図 5 (a) (b) の対比から明らかなように、窒素吸収処理後の試験片は、完全にオーステナイト型ステンレス鋼となっていることが確認される。窒素の添加量はほぼ 0.9 質量%であった。

次に、容量 100kN のインストロン型引張試験機を用いてクロスヘッド速度 0.5mm/min で試験片の引張試験を行った。窒素吸収処理後の試験片、窒素吸収処理を行わなかった試験片同等品及び既存合金の強度及び延性のバランスを図 6 に示した。図 6 から確認されるように、窒素吸収処理を行うと、既存合金及び窒素吸収処理を行わなかった試験片同等品に比べ、強度及び延性のバランスが優れる。窒素吸収処理の有効性が確認される。

さらに、試験片について耐食性の評価を行った。

37 °C に調整し、窒素ガスを用いて脱気した 0.9%NaCl 溶液、PBS (-) 溶液、Hanks 溶液、Eagle's MEM 溶液中に試験片、316L ステンレス鋼及び窒素吸収処理を行わなかった試験片同等品を浸漬した。図 7 (a) ~ (d) は、それぞれ、耐食性の評価のために行った分極試験の結果である分極曲線である。図 7 (a) ~ (d) から確認されるように、いずれの試験溶液に対しても窒素吸収処理した試験片は、316L ステンレス鋼及び窒素吸収処理を行わなかった試験片同等品に比較して優れた耐食性

を示し、また、図 8 (a) に示したように、孔食の発生は認められなかった。316L ステンレス鋼には、図 8 (b) に示したように、孔食が発生した。

この出願の発明の窒素吸収処理によるステンレス鋼製製品の製造方法とこれにより得られるステンレス鋼製製品は、オーステナイト型ステンレス鋼が有する難加工性という欠点を解消し、たとえ複雑な形状を有する製品も低コストで実現可能であり、十分な強度及び耐食性を有する。

もちろん、この出願の発明は、以上の実施形態及び実施例により限定されるものではない。ステンレス鋼の組成、製品の形状及び大きさ、窒素吸収処理条件などの細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

産業上の利用可能性

以上詳しく説明した通り、この出願の発明によって、難加工材とされるオーステナイト型ステンレス鋼から形成され、所望の形状を有し、加工コストを十分低く抑えることができ、強度、耐食性のいずれにおいても十分に満足するのできる特性を有するステンレス鋼製製品とその製造方法が提供される。

請求の範囲

1. フェライト型ステンレス鋼製であり、溶製され、所望の形状に加工されたバルク状の製品を、窒素ガスを含む不活性ガスと 800℃ 以上で接触させ、製品全体をオーステナイト化させる又は一部をオーステナイト化させ、フェライトとオーステナイトの 2 相組織を形成させることを特徴とする窒素吸収処理によるステンレス鋼製製品の製造方法。
2. フェライト型ステンレス鋼製であり、溶製され、所望の形状に加工されたバルク状の製品に、窒素ガスを含む不活性ガスにより窒素が添加され、製品全体がオーステナイト化されたことを特徴とするステンレス鋼製製品。
3. フェライト型ステンレス鋼製であり、溶製され、所望の形状に加工されたバルク状の製品に、窒素ガスを含む不活性ガスにより窒素が添加され、製品の一部がオーステナイト化され、フェライトとオーステナイトの 2 相組織を有することを特徴とするステンレス鋼製製品。

図 1

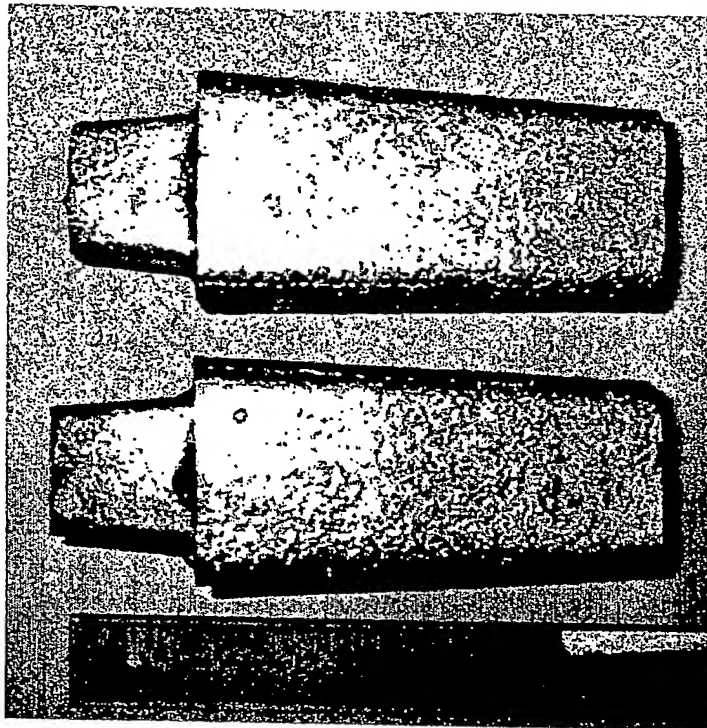


図 2

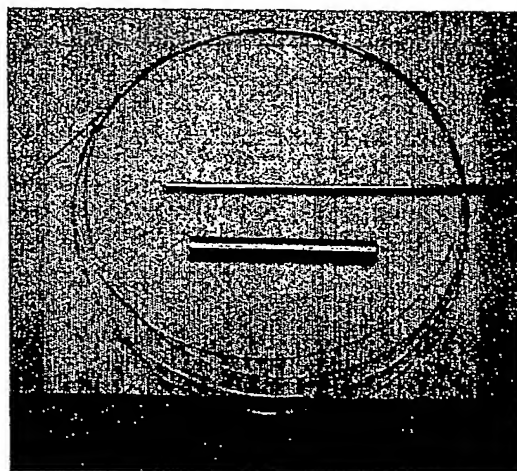


図 3

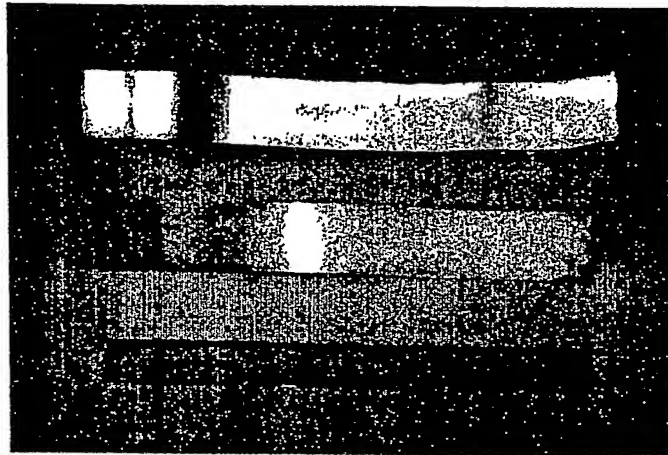


図 4

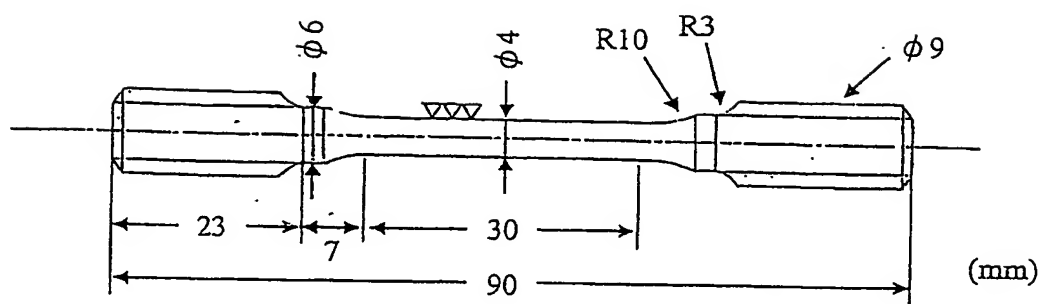


図 5

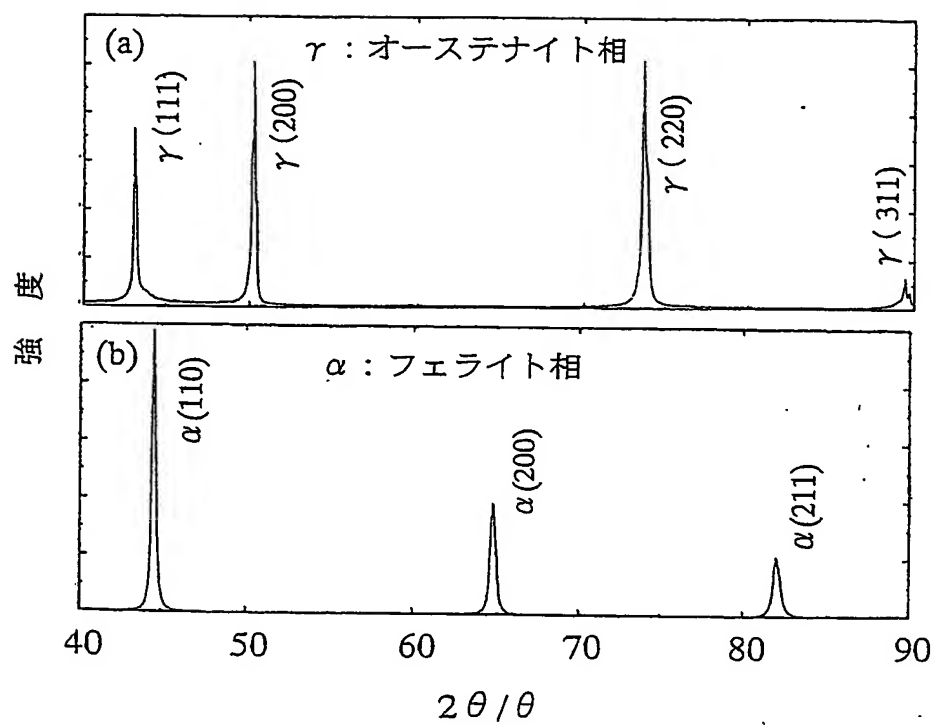


図 6

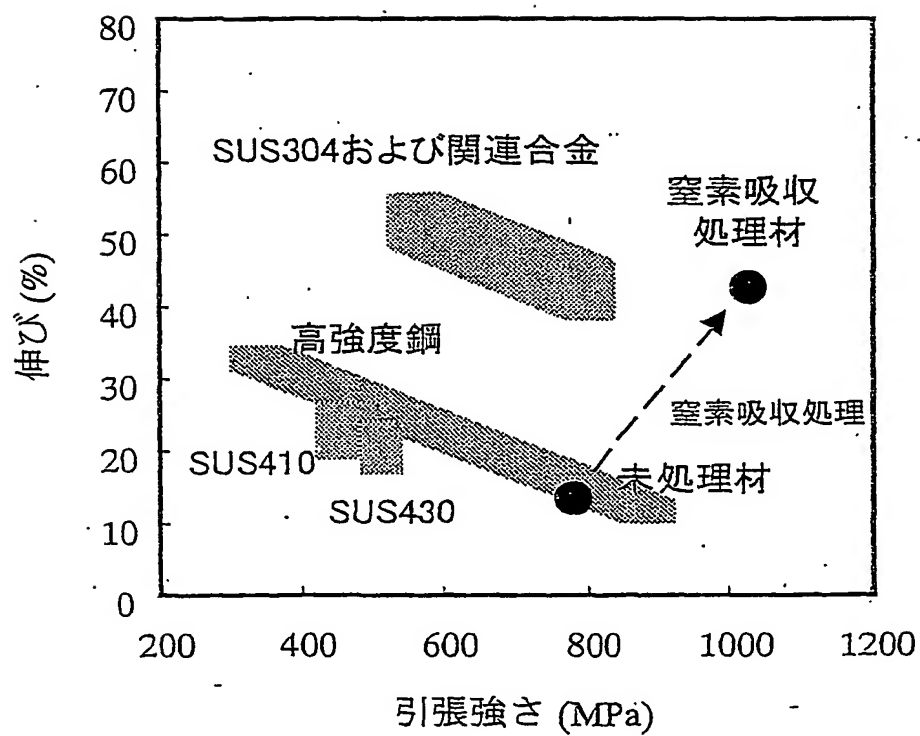


図 7

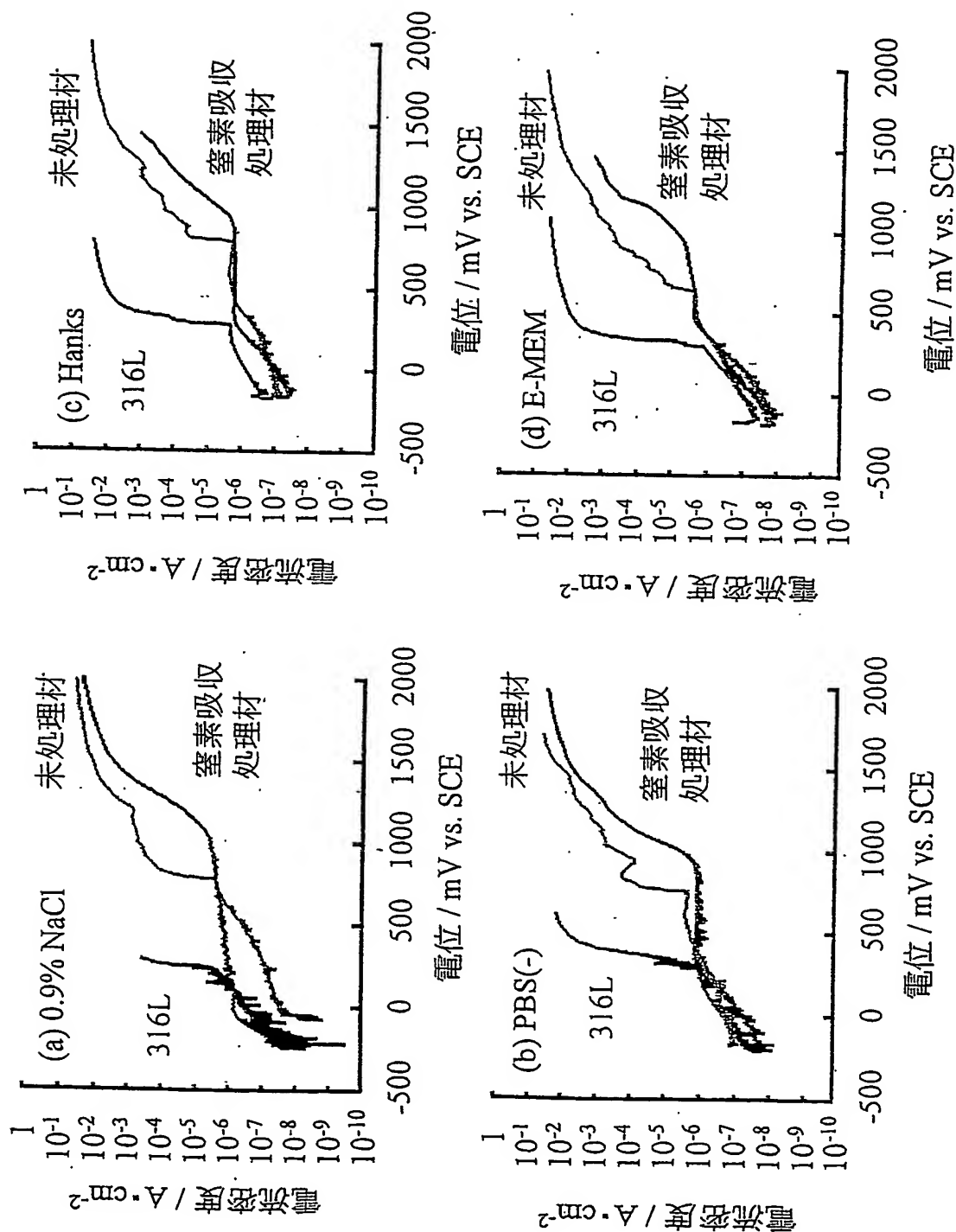
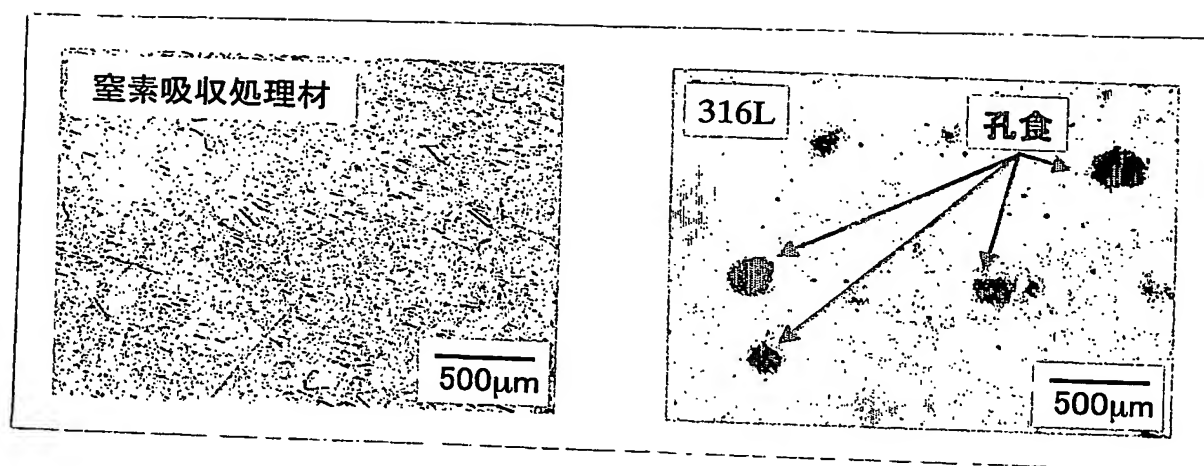


図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C8/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C8/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---------------|--|-----------------------|
| X <u>Y</u> | US 5503687 A (Hans Berns), 02 April, 1996 (02.04.96), Claims 1, 4 & JP 7-188733 A & EP 652300 A1 & RU 2127330 C & CN 1107187 A | 1, 3 <u>2</u> |
| Y | US 3943010 A (ALLEGHENY LUDLUM INDUSTRIES, INC.), 09 March, 1976 (09.03.76), Column 4, line 60 to column 5, line 12 & JP 51-10121 A & DE 2518452 A & FR 2274705 A & GB 1464217 A | 2 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 November, 2003 (14.11.03)Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C23C8/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C23C8/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X Y | US 5503687 A (Hans Berns) 1996.04.02 請求項 1, 4 & JP 7-188733 A & EP 652300 A1 & RU 2127330 C & CN 1107187 A | 1, 3 2 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.11.03

国際調査報告の発送日

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治



4E

3032

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | US 3943010 A(ALLEGHENY LUDLUM INDUSTRIES, INC.)1976. 03. 09 第4欄第60行-第5欄第12行 & JP 51-10121 A & DE 2518452 A & FR 2274705 A & GB 1464217 A | 2 |
| | | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.